

RESUMEN

Uno de los aspectos más interesantes de los nanometales (MNPs) es que sus propiedades ópticas dependen fuertemente del tamaño y de la forma de las partículas. Estos efectos son el resultado de cambios en lo que se denomina resonancia de superficie del plasmón. En este trabajo se estudiará brevemente el comportamiento óptico de estas partículas y se describirá un estudio colorimétrico de estas partículas para evaluar si la gama de colores obtenida es igual, más o menos extensa que la obtenida con colorantes convencionales.

INTRODUCCIÓN

PROPIEDADES ÓPTICAS

Las características ópticas de las MNPs son consecuencia de sus diferentes propiedades geométricas y electrónicas [1]. Las propiedades ópticas dependen de la oscilación colectiva de la conducción de electrones como resultado de la interacción con un campo electromagnético. Estas propiedades se observan principalmente en Au, Ag y Cu, debido a la presencia de electrones libres. El campo eléctrico induce la formación de un dipolo en la nanopartícula. Una fuerza restauradora intenta compensar este efecto y como resultado se obtiene una única longitud de onda resonante.

La longitud de onda de oscilación depende de diferentes factores: del tamaño y forma de las partículas, de la concentración y lo que es más importante de la naturaleza del medio que rodea dichas partículas [2]. Para partículas no esféricas, como tubos, la longitud de onda resonante depende de la orientación del campo eléctrico. Cuando las MNPs están suficientemente cerca, las interacciones entre sus vecinos aumentan, de forma que los modelos para partículas aisladas no son válidos. Bajo estas condiciones, las teorías de un medio efectivo son las más simples para describir la respuesta óptica del sistema.

Dispersiones Diluidas

Las propiedades ópticas de dispersiones de partículas esféricas con radio R pueden predecirse con la teoría de Mie, a través de expresiones para el coeficiente de extinción C_{ext} . Para partículas muy pequeñas con una frecuencia dependiente de una función dieléctrica compleja, $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, dentro de un medio dieléctrico constante ϵ_m , puede expresarse como:

$$C_{ext} = \frac{18\pi N V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad (1)$$

En la ecuación (1) puede verse la dependencia del color con el tamaño de las nanopartículas, ya que el espectro de extinción depende explícitamente del radio de la nanopartícula (efecto extrínseco del tamaño). Pero la ecuación (1) no puede explicar que para partículas con un radio inferior a 25 nm, la anchura de la banda de plasmón aumente, como ocurre para partículas más grandes. A esto se denomina efecto intrínseco del tamaño y consiste en asumir que la función dieléctrica depende del tamaño, $\epsilon(w, d)$ [3].

Para calcular el espectro de partículas alargadas (nanotubos), debe tenerse en cuenta la orientación de éstos respecto al campo eléctrico. La ecuación para el espectro fue desarrollada por Gans:

$$C_{ext} = \frac{8\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{\left(\frac{1}{P_j^2}\right) \epsilon''}{\left(\epsilon' + \frac{1-P_j}{P_j} \epsilon_m\right)^2 + \epsilon''^2} \quad (2)$$

con:

$-P_j$: factor de polarización para nanotubos con ejes

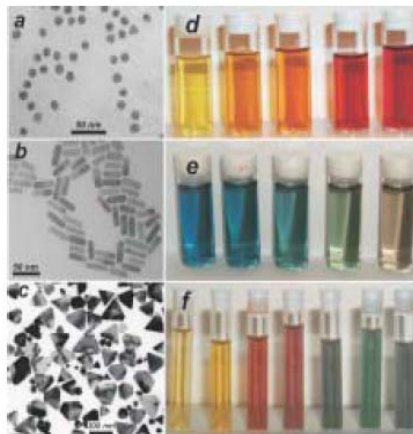
$a > b = c$

$-r$: relación entre los radios

$$P_a = \frac{1-r^2}{r^2} \left[\frac{1}{2r} \ln \left(\frac{1+r}{1-r} \right) - 1 \right] \quad P_b = P_c = \frac{1-P_a}{2}$$

$$r = \sqrt{1 - (b/a)^2} \quad (3)$$

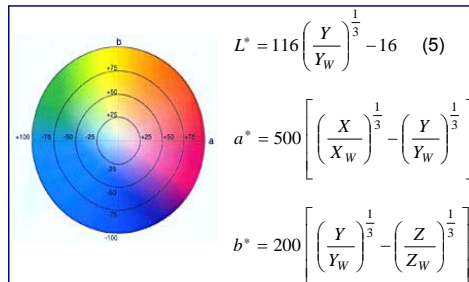
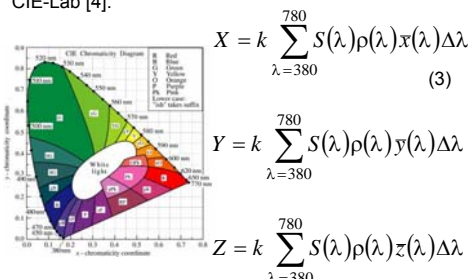
DISOLUCIONES COLOIDALES COLOREADAS



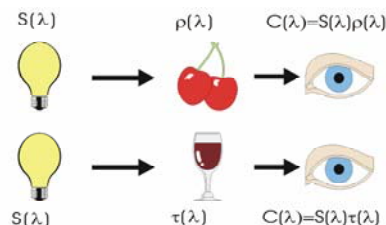
- (a) → Microimagen de nanopartículas esféricas de Au
(b) → Microimagen de nanotubos de Au
(c) → Microimagen de nanoprismas de Au
(d) → Dispersiones coloidales de AuAg con un incremento de la concentración de Au
(e) → nanotubos de Au con un incremento del radio
(f) → nanoprismas con aumento del tamaño lateral

COLORIMETRÍA

El color es una percepción que depende de la longitud de onda. Young, en 1805, desarrolló un modelo de color, la teoría tricromática, que afirma que un color puede ser codificado únicamente mediante tres tipos de fotorreceptores (conos). De esta forma, los colores quedan completamente definidos con tres variables y pueden representarse gráficamente. En la jerga técnica, un lenguaje numérico y gráfico del color se denomina *espacio de color*, los más utilizados son el espacio CIE-XYZ y CIE-Lab [4].



ESTÍMULO-COLOR $C(\lambda)$



RELACIÓN COEFICIENTE DE EXTINCIÓN (k) Y TRANSMITANCIA (τ)

$$\frac{dI_\lambda}{dx} = -KI_\lambda \rightarrow \tau(\lambda) = \frac{I_\lambda(L)}{I_\lambda(0)} = e^{-K_\lambda L}$$

MÉTODO

PASO A

- Síntesis de disoluciones coloidales (Au, Ag o Au-Ag + agua + heptano-disolvente), con nanopartículas esféricas y de tamaño constante a diferentes concentraciones (c).
- Medida de los espectro de absorción, transmisión y reflexión con un espectrofotómetro
- Representación en un diagrama cromático cada uno de los colores obtenidos según las ecuaciones (4) y (5).
- Evaluación de la gama de colores obtenida con nanocolorantes

PASO B

- Cálculo de la densidad óptica, $D(\lambda)$, a partir de la transmitancia $\rightarrow \tau = 10^{-D(\lambda)}$
- Ley de Lambert-Beer $\rightarrow D(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot c$ ec
↓
 $D(\lambda)$ vs. $c \rightarrow \alpha(\lambda)$
- Generación sistemática de colores \rightarrow evaluación gama de colores

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Luis M. Liz-Marzán, *Nanometals: formation and color*, Materialstoday, (26-31), 2004.
- [2] K. Lance Kelly, et al., *J. Phys. Chem. B*, (668-677), 2003.
- [3] C. Burda, et al., *Optical Spectroscopy of Nanophase Material*, (197-241), 2000.
- [4] P. Capilla, et al., *Fundamentos de colorimetría*, Publicac. Universidad de Valencia, 2002.